l

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-008256

(43)Date of publication of application: 11.01.1990

(51)Int.CI.

C09B 47/04 C09B 67/50 G03G 5/06

(21)Application number: 63-279663

(71)Applicant: MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing:

05.11.1988

(72)Inventor: SUZUKI TETSUYOSHI

MURAYAMA TETSUO

ONO HITOSHI

OTSUKA SHIGENORI

RIN MAMORU

(54) CRYSTALLINE TYPE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE SUBSTANCE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound having a clear diffraction peak at 27.3° Bragg angle (2,,±0.2°) in an X-ray diffraction spectrum.

USE: An electric charge generating material, such as photosensitive substance for semiconductor laser printing, capable of providing a highly durable photosensitive substance with high sensitivity and charge stability, highly sensitive to light at long wavelengths and excellent in other electrical characteristics.

PREPARATION: For example, 1,2-dicyanobenzene (ophthalodinitrile) is reacted with TiCl4 in an organic solvent (preferably trichlorobenzene, etc.) at 180-250° C to form dichlorotitanium phthalocyanine expressed by formula II (Pc is phthalocyanine residue), which is successively washed with a reaction solvent and alcohols and then treated with hot water until the pH of washings attains 5-7. Thereby, hydrolysis is carried out.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

® 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

平2-8256

Solnt. Cl. 1

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)1月11日

47/04 C 09 B 67/50 G 03 G 5/06

371

7537-4H 7433-4H 6906-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

図発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

頭 昭63-279663 の特

昭60(1985) 9月18日 23出

昭60-205541の分割 颐 砂特

79発 明 者 鈴 木 哲

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

经合研究所内 .

Ш 何発 明 者

Èß 微

均

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

@発 明 者 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社

総合研究所内

三菱化成株式会社 の出願人 弁理士 長谷川

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

外1名

個代 理 人 最終頁に続く

1. 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニン および電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

(I) X線回折スペクトルにおいて、プラッグ角 (2 8 ± 0.2°) 27.3° に主たる明瞭な回折ピ - クを示すことを特徴とする結晶型オキシチタニ **ウムフタロシアニン。**

(2) 少くともオキシチタニウムフタロシアニン がパインダーポリマー中に分散した電荷発生層と、 世荷移動層が積層した感光層を有する電子写真用 患光体において、オキシチタニウムフタロシアニ ンが、そのX練回折スペクトルにおいて、ブラッ グ角 (2 θ ± 0, 2°) 2 7, 3° に主たる明瞭な回 折ピークを示すことを特徴とする電子写真用感光

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、特定の結晶型のオキシチタニウムフ

タロシアニン及び該化合物を電荷発生層に用いた 電子写真用感光体に関する。

<従来の技術>

従来から、フタロシアニン類、金属フタロシア ニン類は、良好な光導電性を示し、例えば電子写 真用感光体などに使用されている。

また、近年、従来の白色光のかわりにレーザー 光を光源とし、高速化、高面質、ノンインパクト 化をメリットとしたレーザーピームプリンター等 が広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光 体の開発が盛んである。

特にレーザー光の中でも近年進展が署るしい半 導体レーザーを光源とする方式が種々試みられて おり、この場合、該光源の波長は800mm前後で あることから800nm前後の長波長光に対し高感 度な特性を有する感光体が強く望まれている。

この要求を満す有機系の光導電性材料としては、 スクアリック酸メチン系色素、シアニン系色素、 ピリリウム系色素、チアピリリウム系色素、ポリ アゾ系色素、フタロシアニン系色素等が知られて

いる。

これらのうち、スクアリック酸メチン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素、チアピリリウム系色素は、分光感度の長波長化が比較的容易ではあるが、繰返し使用する機な実用上の安定性に欠けており、ポリアゾ系色素は、吸収の長波長化が困難であり、かつ、製造面で、工程が長く、かつ不純物の分離が難しいなどの難点がある。

一方、フタロシアニン系色素は、600m以上の長波長域に吸収ピークを有し、中心金属や、結晶型により、分光感度が変化し、半導体レーザーの波長域で高密度を示すものがいくつか発表されており、精力的に研究開発が行なわれている。

フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、 結晶型によってもこれらの物性には差があり、同 じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型 が電子写真用感光体用に選択されている例がいく つか報告されている。

無金属フタロシアニンではX型の結晶型のもの

しかし、これらのフタロシアニンを復写機やアリンター用の電子写真用感光体の電荷発生材料として用いるには、感度だけでなく、多くの要求性能を確足しなければならない。

電気特性としては、初期特性として、半導体レーザー光に対し感度が高いだけでなく、帯電性が良好であり、暗滅変が小さいこと、残留電位が小さいことが必要であり、さらに、これらの特性が緩返し使用により大きく変化しないことが要求される。

特に最近は、感光体の長寿命化が重要視され、 電気特性が繰返し使用により変化しにくいことが 強く求められている。

この点ではまだ十分に満足できるものはない。 電気特性は、フタロシアニンの配位金属の種類で 大きく異なるが、同じ金属フタロシアニンでも結 品形による特性の差は大きい。

例えば、調フタロシアニンでは、α、β、r、 «型などの結晶形の違いにより、帯電性、暗滅衰、 感度等に大きな差があることが知られている。 が、光導電性が高く、かつ800m以上にも感度があるとの報告があり、又、鋼フタロシアニンでは、多くの結晶型の内・型が最も長波長域迄感度を有していると報告されている。

しかし、X型無金属フタロシアニンは準安定型 の結晶型であって、その製造が困難であり、又、 安定した品質のものが得にくいという欠点がある。 一方、 6型銅フタロシアニンは、αやβ型銅フタ ロシアニンに比べれば分光感度は長波長に伸びて いるが、800nmでは感度が780nmに比べ急波 に低下しており、発掘波長に振れのある現在の半 導体レーザー用には使いにくい性能となっている。 このため、多くの金属フタロシアニンが検討され、 オキシバナジルフタロシアニン、クロロアルミニ ウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシ アニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロ ロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロ シアニン、などが、半導体レーザーの様な近赤外 光に対して高感度なフタロシアニン類として報告 されている。

(澤田学: 染料と東品」第24巻第6号、p.12 2(1979)) 又、結晶形により吸収スペクトルが異なることにより、分光感度も変化し、調フタロシアニンでは e型の吸収が最も長波長側にあり、分光感度も最も長波長側に伸びている。(熊野勇夫: 電子写真学会誌第22巻、第2号、p.11(1984))

この様に結晶形による電気特性の違いは、無金属フタロシアニンや、他の多くの金属フタロシアニンに関し公知であり、電気特性の良好な結晶形をいかにして作るかという点に、多くの努力がなされている。

例えば、金属フクロシアニンの嘉若腹を電荷発生層にする例が多いが、この露着膜をジクロロメタンやテトラヒドロフラン等の有機溶剤に浸漬したり、溶剤蒸気にさらすことにより、結晶転移をおこさせ、電気特性を改良する例がアルミニウム、インジウム、チクニウムのフタロシアニンについて報告されている(特開昭58-158649号、特開昭59-495

4 4 号、特開昭 5 9 - 1 5 5 8 5 1 号、特開昭 5 9 - 1 6 6 9 5 9 号各公報鈴照。)。

その内、特開昭59-49544号および特開昭59-166959号公報には、電子写真用密 光体に特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシ アニンを使用することが報告されている。

特開昭 5 9 - 4 9 5 4 4 号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型としては、ブラッグ角(2 0 ± 0.2°) = 9.2°、13.1°、20.7°、26.2°、27.1°に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X 線回折スペクトル図が示されている。このスペクトルには、この他にもいくつかのピークがあり、7°から8°の間に、上記に次ぐ強度のピークの存在が示されている。

又、特別昭59-166959号公報では、オ キシチタニウムフタロシアニンの落着膜をテトラ ヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、 結晶形を変化させて、電荷発生層としている。

X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、

0982).

かかる処理方法により得られるオキシチタニウムフクロシアニンは、従来の方法により得られるものに比べて一般に良好な電気特性を示すが、本発明者らが更に検討したところ、処理条件により少なくとも複数種の結晶型のものが生成しこれらの結晶型間においても電気特性的に差異がある事を確認した。

本発明者らの検討によれば、特に、熱水懸濁の際、その濾液のPHが5~7付近になるまで充分洗浄すること(特曜860~12194)により得られた化合物はそのX線回折スペクトルにおいいでラッグ角(20±0.2°)27.3°に主たる明瞭な固折ピークを示し、電子写真用感光体の電荷発生材料として使用した場合、感度、帯電性、暗破衰、残留電位等が極めて良好でバランスの明を完成するに到った。

<発明の目的>

本発明の目的は、半導体レーザー用の近赤外光

かつ幅が広く、ブラック角(2 0) = 7.5°、12.6°、13.0°、25.4°、2.6.2°、28.6°に強い回折ピークを示すことが特徴として示されている。

これら、公知のオキシチタニウムフタロシアニンは、主に慈奢により、電荷発生層を形成するものであり、しかも蕎着後に溶媒態気にさらして結晶転移をおこさせる操作により、ようやく実用に耐える電荷発生層を得ているが、蒸着法は整布方式に比べ、設備投資額が大きく、しかも量度性に劣るためコスト高になるので好ましくない。

オキシチタニウムフタロシアニンを用いた感光 体の性能が条件により変化するのは、オキシチタ ニウムフタロシアニンがいくつかの結晶型を有し、 しかも結晶型により電気特性が異なることによる。

本発明者らは、上記の点に習意し、鋭意検討して、先に、ジクロロチタニウムフタロシアニンを 熱水懸濁し、N-メチルピロリドン処理して得られるオキシチタニウムフタロシアニンが塗布方式 に適していることを提案した(特願昭59-23

に対し高速度で、電気特性にすぐれ、かつ製造しやすい特定の結晶形を有する金属フタロシアニンを用いて 7 5 0 ~ 8 0 0 nm付近の長波長光に対し高速度でかつ他の電気特性も良好なオキシチタニウムフタロシアニン及び該化合物を使用する電子写真用感光体を提供しようとするものである。 < 条明の権成 >

すなわち本発明の要旨は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 8 ± 0.2°) 27.3°に主たる明瞭な関係では、2 8 ± 0.2°) 27.3°に主たる明瞭なピークを示すことを特徴とび からいる はいない アーク は 2 8 ± 0.2°) 27.3°に主たる明瞭 活動回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2 8 ± 0.2°) 27.3°に主たる明瞭 活動に とを特徴とする 電子写真用感光体に 存する。

本発明を詳細に説明すると、本発明の結晶型オ

キシチタニウムフタロシアニンは、その X 緑回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 0 ± 0.2°) 27.3°に主たる明瞭な回折ピークを示す特徴あるオキシチタニウムフタロシアニンであって、他に回折ピークがあったとしてもその強度がブラッグ角 27.3°の回折ピークに対して、40%以下、より好ましくは35%以下であるものが好ましい性質を示す。

オキシチタニウムフタロシアニンとしては、例 えば、下記一般式 [1]

すなわち、1,2-ジシアノベンゼン(フタロジニトリル)とチタンのハロゲン化物を、不活性 溶剤中で加熱し、反応させる。

反応温度は通常150~300℃、特に180 ~250℃が好ましい。

反応後生成したジクロロチタニウムフタロシアニンを識別し、反応に用いた溶剤で洗浄し、反応時に生成した不純物や、未反応の原料を除く。

(式中、 X はハロゲン原子を表わし、n は 0 から 1 迄の数を表わす。)

で示されるものが挙げられる。

前記一般式 (I) において、X が塩素原子で n が 0 から 0.5 迄のものが好ましい。

本発明に用いるオキシチタニウムフタロシアニンは、例えば1、2-ジシアノベンゼン(0-フタロジニトリル)とチタン化合物から例えば下記(1)又は(2)に示す反応式に従って容易に合成することができる。

次に、メタノール、エタノール、イソプロピル アルコール等のアルコール類や、テトラヒドロフ ラン、1、4 - ジオキサン等のエーテル類等の不 活性溶剤で、洗浄し反応に用いた溶剤を除去する。

次いで得られたジクロロチタニウムフタロシアニンは、熱水で処理することにより、オキシチタニウムフタロシアニンとなる。熱水処理は、洗液のpHが約5~7になるまで扱返し行なうことが望ましい。

この様にして生成する結晶型オキシチタニウムフタロシアニンはそのX線解析スペクトルにおいてブラッグ角($2\theta\pm0.2^{\circ}$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示す以外は、ピークが幅広くなっており明確にその値は規制できない。

なお、所望により熱水処理したオキシチタニウムフタロシアニンは公知の有機溶剤等により懸濁 洗浄して残智水分等を除去してもよい。

その際、公知の有機溶剤としては、得られた結 晶型が他の結晶型に転移しない様な溶剤、例えば メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジ オキサン、酢酸等が挙げられ、これらは単独でも、 任意の割合で混合して使用する事もできるが、溶 剤の種類は上記に限定されるものではない。

又、本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンは、上記の製造方法により製造される結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのみに限定されるものでなく、例えば他の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンからも適当な処理により製造される結晶型オキシチタニウムフタロシアニンであってもそのX線回折スペクトルにおいてでって(2 0 ± 0.2 °) 2 7.3 °に主たる明瞭な回折に一クを示す限り包含するものである。

かくして、本発明の結晶型オキシチタニウムフ タロシアニンを得ることができる。

本発明の感光体につき、更に詳細に説明すると、 本発明の感光体は、電荷発生層と電荷移動層が積 層された積層型感光体であり、少なくとも、導電 性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。電 荷発生層と電荷移動層は、温常は、電荷発生層の

上に包荷移動層が積層された構成をとるが、逆の

又、これらの他に、接 眉、ブロッキング層等

の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の

構成でもよい。

電性となったプラスチックのシートやドラムが挙 げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導 電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィ ルムやベルトが挙げられる。これらの導電性支持

体上に形成する電荷発生層は、本発明の結晶型オ

紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボン

プラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導

キシチタニウムフタロシアニン粒子とパインダー ポリマーおよび必要に応じ有機光導電性化合物、 色素、電子吸引性化合物等を溶剤に溶解あるいは 分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得られる。 バンイダーとしては、スチレン、酢酸ピニル、塩 化ピニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エ ステル、ピニルアルコール、エチルピニルエーテ ル等のピニル化合物の重合体および共重合体、水 リピニルアセタール、ポリカーポネート、ポリエ ステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロース エステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、 けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキ シチタニウムフタロシアニンとパインダーポリマ ーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オ キシチタニウムフタロシアニン100重量部に対 し、5~500重量部、好ましくは、20~300 重量部のパインダーポリマーを使用する。

電荷発生層の膜厚は、0.05~5 µm、好ましくは0.1~2 µmになる様にする。

電荷発生層から電荷キャリヤーが往入される。

電荷移動層は、キャリヤーの注入効率と移動効率 の高いキャリヤー移動媒体を含有する。

キャリヤー移動媒体としては、ポリーN-ビニ ルカルパゾール、ポリスチリルアントラセンの機 な側板に複素環化合物や縮合多環芳香族化合物を 側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物として は、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、 オキサジアゾール、トリアゾール、カルパゾール 等の復素環化合物、トリフェニルメタンの機なト リアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン の様なトリアリールアミン誘導体、フェニレンジ アミン誘導体、N-フェニルカルパゾール誘導体、 スチルベン誘導体、ヒドラゾン化合物などが挙げ ... られ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基の様な 電子供与性差、あるいは、これらの置換基を有す る芳香族環基が置換した電子供与性の大きい化合 物が挙げられる。さらに、電荷移動層には必要に 応じパインダーポリマーが用いられる。 パインダ ーポリマーとしては、上記キャリヤー移動媒体と の相容性が良く、塗膜形成後にキャリヤー移動媒

体が結晶化したり、相分離することのないポリマ - が好ましく、それらの例としては、スチレン、 酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、 メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化 合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタ ール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリス ルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタ ン、セルロースエステル、セルロースエーテル、 フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が 挙げられる。キャリヤー移動媒体が高分子化合物 の場合は、特にパインダーポリマーを用いなくて もよいが、可とう性の改良等で混合することも行 なわれる。低分子化合物の場合は、成膜性のため、 パインダーポリマーが用いられ、その使用量は、 通常キャリヤー移動媒体100重量部に対し50 ~3000重量部、好ましくは70~1000重 量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、効 膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添 加剤を用いることができる。

この様な添加剤としては、周知の可塑剤や、種

m & で洗浄した。得られた粗ケーキを、αークロロナフタレン300m &、次にメタノール300m &で室温にで懸洗し、さらに、メタノール800m & で1時間熱懸洗を数回行ない、得られたケーキを水700m & 中に整視させ、2時間熱懸洗を行なった。

譲渡のpHは1以下であった。熱水懸洗を濾液のpHが6~~になるまで繰返した。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX 練回折スペクトルを図ー1に示す。

図-1から明らかな様に、ブラッグ角 (28±0.2°)で27.3°に鋭いビークを示すが、他のビークは幅広いビークとなっている。

次に、オキシチタニウムフタロシアニンの吸収スペクトルを測定するために、後述する実施例の方法によりオキシチタニウムフタロシアニンの分散液を調製し、100μmの膜厚のポリエステルフィルムに塗布、乾燥しオキシチタニウムフタロシアニン飼料の分散層を形成し、吸収スペクトルを測定した。

々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。

(発明の効果)

この様にして得られる本発明の電子写真用感光体は高速度で、残留電位が低く帯電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像濃度に影響する帯電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又750~800mmの領域の感度が高いことから、特に半導体レーザプリンタ用感光体に適している。

〔実施例〕

以下に製造例および実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。

製造例

フタロジニトリル 9 7.5 gをαークロロナフタレン 7 5 0 m & 中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン 2 2 m & を滴下する。滴下後昇温し、 攪拌しながら 2 0 0 ~ 2 2 0 でで 3 時間反応させ た後、放冷し、 1 0 0 ~ 1 3 0 でで熱時濾過し、 1 0 0 でに加熱したαークロロナフタレン 2 0 0

吸収スペクトルを図ってに示す。

実施例

製造例で製造したオキシチタニウムフタロシアニン 0.4 g、ポリピニルブチラール 0.2 gを4ーメトキシー4ーメチルー2ーベンタノン30gと共に、サンドグラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアプリケータにより乾燥膜厚が0.3 g/mとなる様に塗布、乾燥し、電荷発生層を形成した。

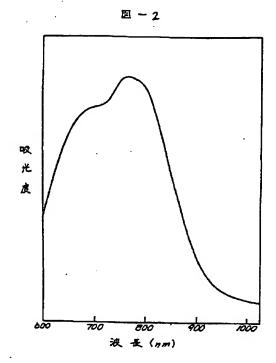
この電荷発生層の上に、N-メチル-3-カルパゾールカルバルデヒドジフェニルヒドラゾン 7 0 部、p-ニトロベンゾイルオキシベンザルマロノニトリル 2 部およびボリカーボネート樹脂 (三菱化成社製、ノバレックス 8 0 2 5 A) 1 0 0 部から成る膜厚 1 3 μm の電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半波露光量 (E 1/2) を静電損写紙試験装置 (川口電機製作所製モデル SP-428) により測定した。すなわち、時所 でコロナ電波が 2 2 μ A になる様に設定した印加電圧によるコロナ放電により感光体を負帯電し、次いで 5 1 uxの照度の白色光により露光し、表面電位が - 4 5 0 V から - 2 2 5 V に半減するに要した露光量(E 1/2)を求めた所、 0.7 0 1 ux・sec であった。このときの感光体の帯電圧(初期の表面電位)は - 5 4 0 V、暗波衰は 3 4 V/sec、露光 1 0 秒後の表面電位(残留電位)は - 2 6 Vであった。又、コロナ電流 5 0 μ A の条件での帯電圧は - 7 8 8 V であった。

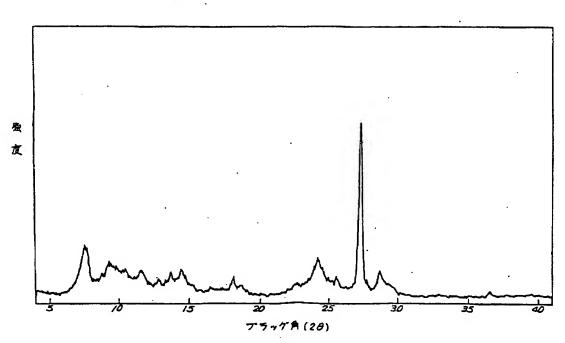
次に、この感光体を帯電後、暗波衰 0.4 秒、4 0 0 1 ux の白色光を 2.0 秒露光するサイクルにより繰返し特性の評価を行なった。 2 0 0 0 回繰返し後の帯電圧は、初期の 8 4.4 %であった。

4. 図面の簡単な説明

図-1は本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル、図-2は、その吸収スペクトルを示す。



函 — 1



特閒平2-8256 (8)

第1]	₹の#	売き						
母発	明	者	大	塚	重	徳	神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地	三菱化成株式会社
							総合研究所内	
個発	明	者	5ã			菠	神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地	三菱化成株式会社
							総合研究所内	•